蘆筍罐頭脫錫研究
第一報白蘆筍初步裝罐試驗

Studies on the Detinning of Canned Asparagus
Part 1. A Preliminary Canning Test of White Asparagus

張炳揚　愼錫泉　張爲憲

by

P. Y. Chang, S. C. Shen, W. H. Chang

摘　要

蘆筍爲一強脫錫性食品，因此台灣外銷之蘆筍罐頭常常發生嚴重脫錫問題。同時由於蘆筍罐頭必須有適當之錫溶入，才能促進色澤與香味，使品質臻於理想之境。是以，如何控制蘆筍罐頭脫錫之速率，爲當前食品界之一大問題。本研究計劃之目的卽在於此。

經本研究實驗之結果，儲存溫度與時間對蘆筍罐頭脫錫之影響極顯著，但外加硝酸鹽及眞空度對脫錫之影響似乎不大。容器之塗漆對脫錫有顯著之抑制效果。完全塗漆罐，在45°C 下一年內脫錫量不超過10ppm ，但因脫錫量過少，色澤與香味欠佳。高錫邊封罐(High Tin Fillet cans)之模擬罐，對控制脫錫速率有顯著之效果，在45°C下八個月內不超過 110 ppm。罐底不塗漆罐之效果不很理想，可能是因罐底鍍錫量太少之故，而如罐底之鍍錫量能加重至1.5 lb/b.b. 以上，或許會有良好效果。部份罐身不塗漆罐之效果也不佳，可能是由於鍍錫量太少，以及鍍錫鐵皮受到鹼液侵蝕的關係。在模擬裝罐實驗中，rutin 與硝酸鹽均不能引起嚴重脫錫，表示蘆筍罐頭之脫錫係一種複雜的綜合化學反應。

緒　言

蘆筍爲一強脫錫性食品[2]，因此用鍍錫鐵皮罐裝之蘆筍罐頭往往發生強烈的脫錫現象，而對人體有害。目前國際食品法典規定脫錫量不得超過 250ppm，且最近很多國家倡議改爲不得超過 150 ppm。但是另一方面，蘆筍罐頭內必須含有適當量之錫，始能促進其色澤與風味，而使其品質達於理想境地。因此，才有對瓶裝蘆筍准許添加20ppm 錫(以二氯化錫添加)之規定。但使用瓶裝亦有很多缺點，諸如搬運較易打破，透光度強而易造成顏色或香味之改變與損失。所以使用瓶裝，或其他不含錫之容器，或使用全塗漆罐，並非很理想的辦法。而較好的辦法，乃是設法控制蘆筍罐頭之脫錫量，此乃本研究之標的。

食品罐頭之脫錫與其內容物，容器本身條件，裝罐條件及儲存溫度等有密切關係。就蘆筍罐頭言，其成份中最可能與脫錫有關係者爲硝酸鹽[2][6][8][9][10]及 rutin 或相關之 flavonoids[4]。在容器方面，構成容器之鍍錫鐵皮，其組成包括底金屬，其上依次爲 $FeSn_2$ 合金層、鍍錫層、氧化物層以及油膜層。底金屬之成份，以及其上各層之厚度及使用材料，均會影響鐵皮特性，而與脫錫速率有關。再者製造空罐時是否有機械損傷，以及塗漆之條件與種類，亦會影響脫錫速率。儲存溫度，一般言之，溫度越高，則脫錫速率越快。至於儲存溫度與脫錫速率之關係，將因食品之不同而有差異[4]。在裝罐條件上最可能與脫錫有關者，當係眞空度與上部空隙[4]，此外封罐之是否緊密，當然亦會影響脫錫速率。

有鑑於上述之了解，本研究計劃在第一階段(FPI-68-8)，旨在探求於蘆筍罐頭中，脫錫與硝酸鹽及 rutin 含量之關係，脫錫與容器之關係，脫錫與眞空度之關係，以及脫錫與貯存溫度之關係。而一旦能捕捉到影響脫錫之因素，則進而追究如何能控制脫錫速率，以收事半功倍之效果。然在第一階段實驗結束

本文原載于食品工業發展研究所研究報告第三十三號

時（詳見後述），吾人所得之結論乃是：影響脫錫最顯著的因素爲容器的性質，及貯存溫度與時間。是以，在控制脫錫速率上最具實效，而且可行的辦法，乃是從改進容器本身着手。因此在本研究之第二階段，設計了幾種不同之容器，以探求其與脫錫速率之關係。所設計之容器，計有高錫邊封罐（High Tin Fillet cans）之模擬罐，部份罐身不塗漆罐，罐底不塗漆罐，以及全塗漆罐。茲將實驗所得結果報告於下。

材料與方法

1. 蘆筍

均爲白蘆筍，其中小部份有綠筍尖，產地爲竹北一帶。其 10cm spear 在去皮後，殺菁前後之硝酸態氮（nitrate-N），亞硝酸態氮（nitrite-N），銨態氮（ammonium-N），rutin 及相關 flavonoids 之含量如表 1。

表 1. 去皮白蘆筍（10 cm spear）之硝酸態氮，亞硝酸態氮，銨態氮，rutin 及相關 flavonoids 含量。

Table 1. Nitrate-N, nitrite-N, ammonium-N, rutin and related flavonoids contents in peeled white asparagus spears (10 cm).

Sample	NO_3^- - N (ppm)	NO_2^- —N (ppm)	NH_4^+ - N (ppm)	Rutin (mg%)	Other related flavonoids (mg%)*
Experiment A (Asparagus used in Experiment A)					
Before blanching	48.0	8.4	47.2	0.558	—
After blanching	35.6	7.	31.5	0.853	0.523
Experiment B (Asparagus used in Experiment B)					
Before blanching	51.8	0	34.8	0.462	0.378
After blanching	40.3	0	31.9	0.768	—
Experimenxt C (Asparagus used in Experiment C)					
Before blanching	50.8	0	31.5	1.207	—
After blanching	—	—	—	0.792	0.648
Experiments (A—C) (Mixture of asparagus used in Experiments A, B and C)					
All green tips	—	—	—	19.90	—
All white tips	—	—	—	0.716	—

* Calculated from absorption data, with rutin as a reference.

2. 容器

均爲鍍錫鐵皮罐（tin-plate cans）。實驗 A，B，C 及 D 所用之容器爲同一批鐵皮，實驗 E 所用之容器爲另一批鐵皮，其一般性質如表 2。空罐均由大裕製罐廠承製，其有塗漆者亦爲該廠按照一般塗漆法加以處理。罐型均爲 4 號罐。

3. 加工程序

按照一般蘆筍裝罐標準法加工之。即，蘆筍洗滌後去皮，切成適當長度（104 mm，以配合 4 號罐），殺菁（93°±2°C，3 分鐘，但筍尖只有 1 分鐘），冷却，裝罐（每罐裝入 290g 蘆筍，用 2.2 % 鹽水填滿），脫氣（97°C，10 分鐘），封蓋，殺菌（121°C，16 分鐘），冷却。

4. 分析方法

(1)硝酸態氮、亞硝酸態氮及銨態氮之分析法

表 2. 本研究中實驗 E 所使用容器之一般性質

Table 2. Properties of cans used in part (Expt. E) of this research

Properties	Value obtained*	Remarks
Thickness	0.92-1.05 lb/b.b. (only can-body)	(1) Tin is plated by hot-dip method for can-body. (2) The ends of the cans are No. 100 tin plate.
Pickling lag value	45.2 sec.	The qualified value is 10 sec. or below.
Enamel rater	30m.a./1.0V; 97m.a./1.5V (> 125m.a. when voltage exceeds 2.0V)	The qualified value is 125 m.a./6.2V or below.
Iron solution value	21	The qualified value is 20 or below.
Tin crystal size	7	The qualified value is 9 or below.

* Average value of three cans.

銨態氮，在鹼性下以直接蒸氣蒸餾法定量之。硝酸態氮及亞硝酸態氮，經還原後在鹼性下以蒸汽蒸餾法定量之。亞硝酸鹽可用 sulfamic acid 破壞之[1]。

(2)硝酸態氮、亞硝酸態及銨態氮分析之取樣法

蘆筍罐內容物之取樣法，按照固體與液體之重量比秤取一定量之固體與液體，加以打碎混合後做分析。

(3)錫含量之分析法

採用碘滴定法定量之[11]。

(4)錫分析之取樣法

爲瞭解錫溶解後在蘆筍罐內之分佈情形，以便採取適當取樣法，曾作一些預備試驗。即取一些新舊蘆筍罐頭，開罐後以上法分析及比較內容物各部份之錫含量，諸如固體與液體部份之比較，固體本身在罐內不同位置之比較，以及蘆筍尖端與莖部之比較等。所得結果如表 3。

表 3. 蘆筍罐內溶錫量之分佈（ppm 錫）

Table 3. Distribution of dissolved tin in canned asparagus (ppm Sn)

PORTIONS	SAMPLES 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Remarks
Liquid	87.1	101.6	107.6	96.5	85.3	92.6	110.0				Whole solid was homogenized.
Solid	119.1	131.2	158.4	126.5	128.8	234.5	168.0				
Solid at center								233.5	254.0		Entire spear was homogenized
Solid at sides								280.0	320.0		
Tip										316.0	A piece of spear was cut into 3 cm tip and 7 cm stem.
Stem										140.0	

由以上資料得知，錫溶解後在罐內之分佈並非均勻，而有固體部份多於液體部份，罐邊固體多於罐中央固體，及筍尖部份多於筍莖部份之顯著傾向。因此，在取樣時，如非整罐內容物打碎混合，則須按照液體及固體之重量比秤取適當量之固體與液體，而且固體部份必須由罐邊及罐中央部份按照比率抽取。在本實驗中，因為另有其他項目需要分析，故全部採用後法取樣，即由罐邊部位取4根，而由罐中央部位取1根蘆筍，秤重後依照重量比率計算而加入液體，作為錫分析之試驗。

試驗及結果

在實驗A，B及C中，將蘆筍依標準法（除因實驗需要而加以改變外）裝罐後分二批儲存，一批儲於25°C，另一批儲於45°C，經零時、半個月、一個月、二個月、五個月及十二個月後開罐檢驗，每次開二罐或三罐（罐內之外觀或分析結果相差顯著時始開第三罐）。檢驗項目為真空度、上部空隙（head space）、固體與液體之重量、容器內觀、蘆筍之色澤及風味、pH 值、總酸度、食鹽濃度、硝酸態氮、亞硝酸態氮、銨態氮及脫錫量。

實驗A：鹽水中硝酸鹽濃度對脫錫之影響

此實驗所用之空罐為兩端罐蓋塗漆，罐身不塗漆之蘆筍常用空罐。填充用鹽水中硝酸鹽濃度分三種，如下述。

1. A－N－0：填充用鹽水中不外加硝酸鹽，故其硝酸鹽之來源只有蘆筍本身。
2. A－N－20：填充用鹽水中含有20 ppm 之硝酸態氮（以KNO_3 添加）。
3. A－N－60：填充用鹽水中含有60 ppm 之硝酸態氮（以KNO_3 添加）。

所得結果如圖1及表4所示。

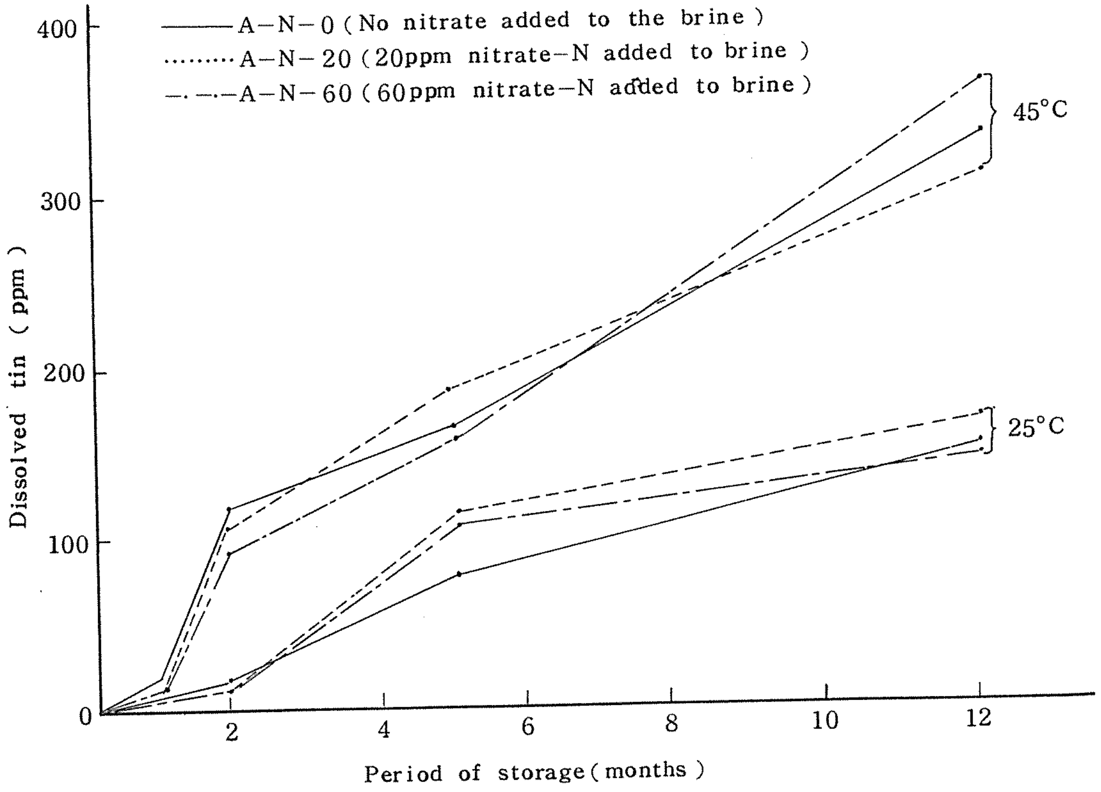

圖1. 鹽水中硝酸鹽濃度對脫錫之影響

Fig. 1. Effects of nitrate concentration in brine on detinning

表4. 鹽水中硝酸鹽濃度對脫錫之影響

Table 4. Effects of nitrate concentration in brine on detinning

Period of Storage	Experiment	pH	Total acidity (Calcd. as mg% citric acid)	NH_4^+ －N (ppm)	NO_3^- －N (ppm)	Dissolved tin (ppm)
0 month	A－N－0	5.82	39.2	93.1	25.4	0.68
	A－N－20	5.82	41.0	95.1	33.8	0.66
	A－N－60	5.83	37.7	88.7	44.7	1.40
0.5 month	A－N－0	5.72 (5.65)	52.1 (51.4)	111.0 (104)	25.3 (26.1)	1.67 (2.51)
	A－N－20	5.73 (5.67)	51.7 (54.8)	97.8 (105)	34.6 (34.2)	1.81 (2.34)
	A－N－60	5.71 (5.71)	45.7 (48.3)	98.5 (97.9)	43.4 (43.9)	1.43 (2.99)
1 month	A－N－0	5.66 (5.54)	42.2 (50.9)	86.2 (109)	21.3 (22.0)	2.66 (8.21)
	A－N－20	5.72 (5.52)	42.4 (48.5)	82.8 (106)	20.5 (27.4)	2.93 (11.20)
	A－N－60	5.72 (5.56)	40.7 (45.3)	91.9 (97.2)	41.5 (41.7)	2.88 (7.73)
2 months	A－N－0	5.52 (5.40)	46.6 (58.2)	104 (109)	22.2 (22.7)	14.72 (114.2)
	A－N－20	5.63 (5.40)	44.5 (58.5)	103 (115)	27.9 (29.7)	9.98 (106.8)
	A－N－60	5.60 (5.40)	43.5 (54.0)	99.5 (112)	40.7 (40.7)	9.75 (88.71)
5 months	A－N－0	5.50 (5.29)	55.5 (61.9)	107 (113)	17.5 (19.7)	85.80 (162.7)
	A－N－20	5.51 (5.30)	53.7 (60.8)	119 (108)	28.0 (26.2)	106.4 (184.3)
	A－N－60	5.51 (5.27)	50.5 (59.3)	100 (101)	38.5 (38.3)	103.1 (159.8)
12 months	A－N－0	5.25 (5.01)	79.6 (83.0)	103 (114)	17.2 (19.6)	155 5 (332.5)
	A－N－20	5.27 (4.94)	77.4 (86.0)	122 (114)	27.6 (25.4)	169.7 (303.8)
	A－N－60	5.30 (4.98)	71.3 (85.1)	103 (126)	38.2 (36.9)	149.3 (368.9)

Remarks.

1. The values without parentheses are for storage at 25°C, and those in parentheses are for storage at 45°C. This applies also in Tables 5 and 6.
2. All of the data are the average of two cans. This applies also in Tables 5 and 6.
3. The pH and total acidity were determined only for the liquid portion.

實驗B：眞空度對脫錫之影響。

此實驗所用之容器與實驗A同。在此實驗，分低眞空與高眞空二種不同之眞空度，而在低眞空部份儲存時又分筍尖向上及筍尖向下二種（一般儲存均爲筍尖向上），其目的在瞭解脫錫之差異，乃因筍尖可能含有較多促進脫錫之去極化劑（depolarizer），如rutin等flavonoids類成份。

1. B－Vl(u)：在脫氣後封蓋時不再抽出空氣，故眞空度低，儲存時筍尖向上。
2. B－Vl(d)：在脫氣後封蓋時不再抽出空氣，故眞空度低，儲存時筍尖向下。
3. B－Vh(u)：在脫氣後封蓋時再抽出空氣，故眞空度高，儲存時筍尖向上。

本實驗結果如表5及圖2所示。

表5. 眞空度對脫錫之影響

Table 5. Effects of the degree of vacuum on detinning.

Period of Storage	Experiment	pH	Total acidity (Calcd. as mg % citric acid)	NH_4^+-N (ppm)	NO_3^--N (ppm)	Vacuum (cm Hg)	Dissolved tin (ppm)
0 month	B－Vl(u)	5·74	43·3	97·8	26·2	—	1·17
	B－Vl(d)	5·74	45·3	97·1	25·2	—	1·06
	B－Vh(u)	5·71	64·9	111	26·2	—	1·18
0·5 month	B－Vl(u)	5·78 (5·68)	50·1 (52·7)	100 (105)	26·0 (24·0)	9 (6)	1·70 (3·84)
	B－Vl(d)	5·75 (5·69)	50·3 (54·4)	107 (103)	22·6 (22·5)	8 (7)	4·05 (6·01)
	B－Vh(u)	5·70 (5·63)	54·4 (59·6)	108 (123)	25·7 (23·6)	41 (42)	1·97 (3·69)
1 month	B－Vl(u)	5·63 (5·45)	47·2 (52·6)	101 (105)	25·3 (21·0)	8 (8·5)	3·04 (4·86)
	B－Vl(d)	5·61 (5·49)	48·5 (49·8)	107 (118)	23·9 (21·0)	9 (10)	6·90 (12·58)
	B－Vh(u)	5·61 (5·44)	49·2 (56·7)	109 (136)	19·2 (19·3)	21 (22)	3·83 (11·11)
2 months	B－Vl(u)	5·61 (5·38)	47·3 (62·5)	94·5 (116)	20·1 (21·7)	10 (10)	15·10 (109·8)
	B－Vl(d)	5·62 (5·36)	49·1 (64·3)	101 (121)	21·5 (18·8)	10 (9·8)	17·24 (81·92)
	B－Vh(u)	5·60 (5·30)	52·4 (67·7)	107 (129)	22·5 (20·7)	25 (23)	12·37 (129·7)
5 months	B－Vl(u)	5·43 (5·20)	54·9 (62·7)	100 (103)	12·3 (16·5)	—	119·4 (216·8)
	B－Vl(d)	5·47 (5·20)	56·8 (63·5)	106 (110)	17·5 (17·7)	—	112·2 (151·8)
	B－Vh(u)	5·48 (5·18)	62·6 (74·5)	128 (130)	14·9 (17·5)	—	129·7 (246·6)
12 months	B－Vl(u)	5·25 (4·89)	77·8 (93·8)	105 (116)	13·9 (9·8)	7 (7)	186·3 (445·4)
	B－Vl(d)	5·21 (4·89)	82·2 (92·3)	105 (113)	13·8 (10·4)	6·5 (7·5)	170·8 (413·8)
	B－Vh(u)	5·19 (4·87)	83·1 (104)	109 (119)	8·7 (12·0)	54·5 (58·0)	188·7 (529·8)

Remarks: See the footnotes of Table 4.

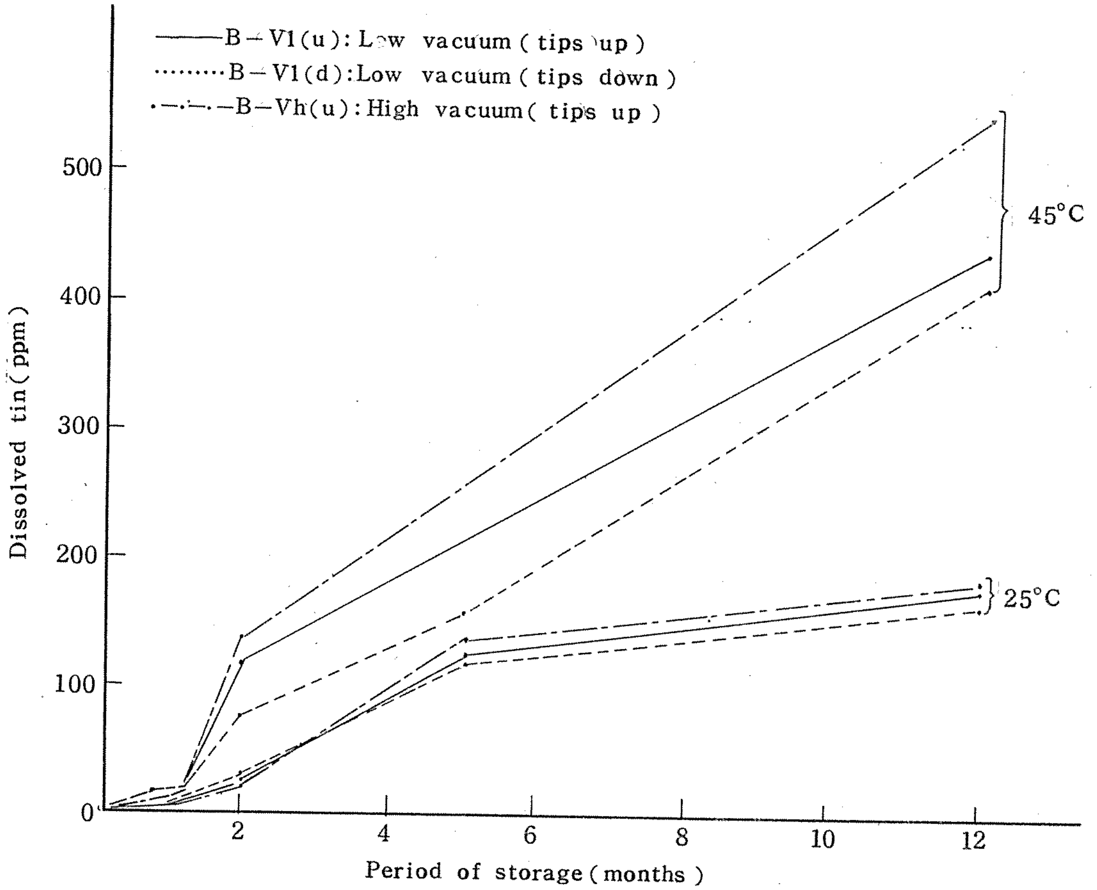

圖2. 眞空度對脫錫之影響

Fig. 2. Effects of the degree of vacuum on detinning.

實驗C：罐內塗漆度對脫錫及品質之影響.

在此實驗中，罐內分四種不同之塗漆度，以探測其脫錫速率及內容物之色澤與香味。

1. C－L－N：罐內完全沒有塗漆。
2. C－L－E：罐內只有兩端罐蓋塗漆，罐身部份不塗漆。
3. C－L－A：罐內完全塗漆。
4. C－L－AT：罐內完全塗漆，而在填充鹽水中加20ppm之錫（來源爲 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$）。

本實驗之結果如表6及圖3所示。

實驗D：硝酸鹽及rutin對脫錫影響之模型實驗。

此實驗爲一模型實驗（Model experiment）。由於在實驗A中不能看出硝酸鹽濃度之不同對脫錫速率有顯著之影響。但此種情況，可能係由於蘆筍本身所含之硝酸鹽已超過對脫錫能顯出影響之最高量。另一方面，由於不能隨意將蘆筍中硝酸鹽或rutin去除，故進行此一模型試驗，以便觀察硝酸鹽與rutin對脫錫之影響。在本實驗中，使用兩端罐蓋塗漆之空罐以裝鹽水，此鹽水之鹽度爲2.2°Be，pH值乃以citric acid調至6.2，而後加入不同量之硝酸鹽（KNO_3）及rutin，如下所示。

1. D－B：鹽水中不加入硝酸鹽或rutin。

表 6 罐內塗漆度對脫錫之影響

Table 6. Effects of the degree of inside lacquer coating on detinning.

Period of Storage	Experiment	pH	Total acidity (Calcd. as mg% citric acid)	NH_4^+-N (ppm)	NO_3^--N (ppm)	Dissolved tin (ppm)
0 month	C－L－N	5.82	47.7	88.1	11.4	4.06
	C－L－E	5.81	49.2	91.6	12.4	0.81
	C－L－A	5.85	43.9	86.7	11.8	0.53
	C－L－AT	5.81	42.5	88.2	12.2	6.97
0.5 month	C－L－N	5.85 (5.70)	46.9 (51.8)	84.8 (94.8)	11.8 (11.4)	9.08 (34.0)
	C－L－E	5.87 (5.65)	48.2 (44.8)	90.2 (94.9)	11.8 (11.1)	1.22 (4.65)
	C－L－A	5.90 (5.70)	46.2 (43.5)	89.2 (83.7)	11.7 (9.1)	1.71 (1.35)
	C－L－AT	5.84 (5.69)	48.6 (44.3)	89.9 (80.8)	11.4 (9.4)	7.09 (8.67)
1 month	C－L－N	5.73 (5.53)	38.0 (47.2)	89.3 (99.6)	10.1 (8.6)	26.7 (107)
	C－L－E	5.73 (5.49)	39.8 (47.6)	102 (107)	11.5 (8.7)	2.38 (45.1)
	C－L－A	5.71 (5.45)	34.3 (40.1)	81.6 (90.3)	9.80 (9.4)	0.72 (2.05)
	C－L－AT	5.70 (5.51)	41.3 (39.8)	85.1 (92.4)	9.10 (8.8)	6.87 (9.28)
2 months	C－L－N	5.69 (5.40)	48.9 (59.9)	91.7 (102)	9.30 (9.10)	97.2 (178)
	C－L－E	5.58 (5.37)	44.1 (64.7)	102 (106)	8.60 (9.80)	9.50 (161)
	C－L－A	5.60 (5.29)	41.7 (50.8)	90.3 (101)	9.60 (8.80)	1.59 (3.09)
	C－L－AT	5.57 (5.35)	43.6 (53.1)	93.5 (98.6)	9.60 (8.30)	10.1 (10.4)
5 months	C－L－N	5.55 (5.23)	46.9 (58.5)	102 (108)	7.00 (7.00)	117 (269)
	C－L－E	5.61 (5.20)	52.6 (64.1)	112 (110)	7.30 (6.30)	104 (224)
	C－L－A	5.60 (5.20)	50.0 (59.0)	93.8 (116)	5.10 (6.70)	2.60 (4.70)
	C－L－AT	5.59 (5.20)	44.1 (51.3)	97.5 (96.7)	7.70 (7.00)	9.10 (13.3)
12 months	C－L－N	5.40 (4.99)	63.5 (71.2)	105 (101)	3.70 (3.70)	178.2 (431.4)
	C－L－E	5.40 (4.97)	63.8 (85.0)	101 (100)	3.50 (4.10)	176.5 (380.9)
	C－L－A	5.38 (4.95)	59.1 (81.7)	103 (100)	4.90 (4.10)	10.2 (6.90)
	C－L－AT	5.34 (4.94)	58.0 (77.0)	103 (103)	4.10 (3.70)	14.0 (17.9)

Remarks: (1) The NH_4^+-N and NO_3^--N were determined only for the liquid portion.
(2) See the footrotes of Table 4.

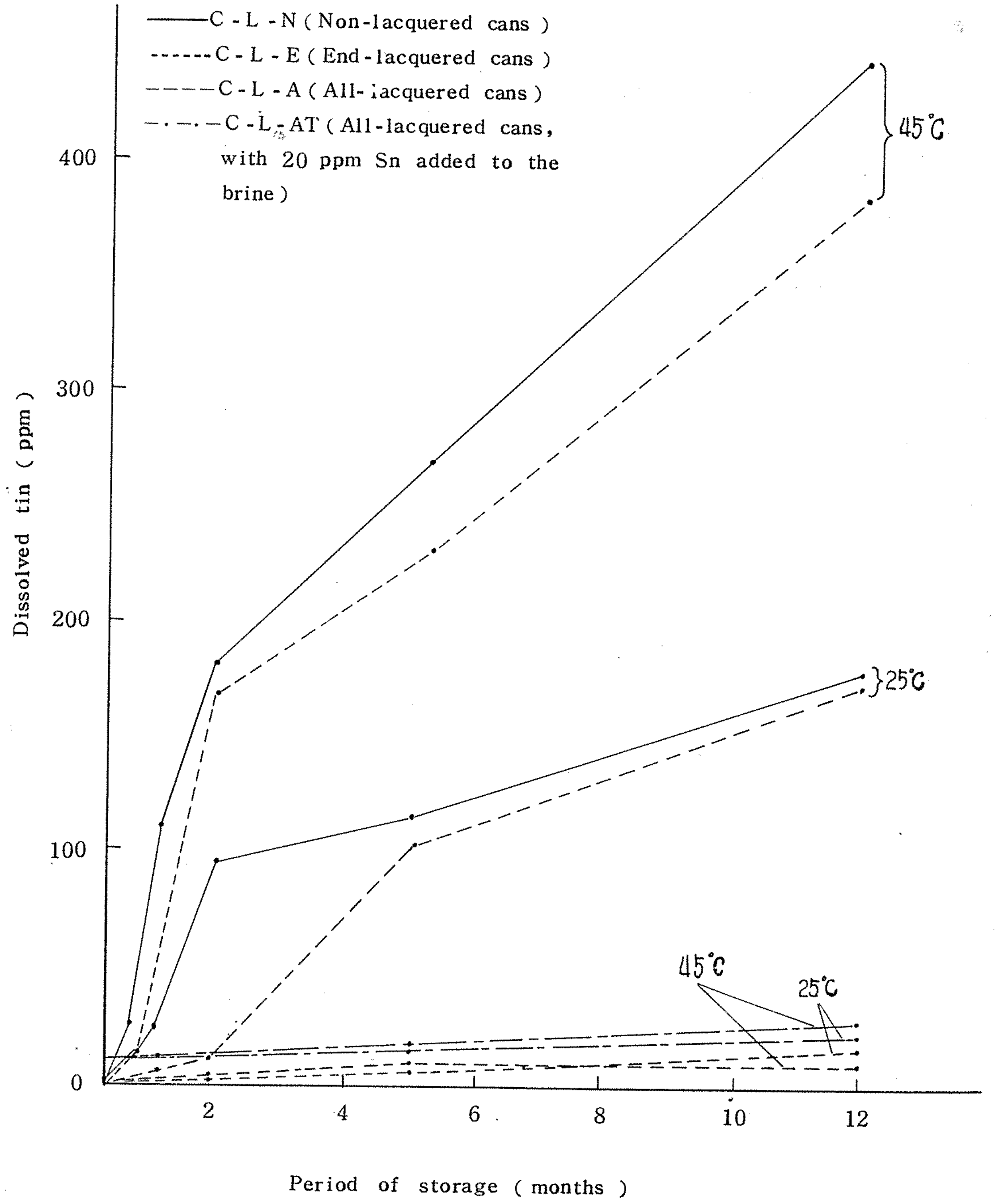

圖 3 罐內塗漆度對脫錫之影響

Fig. 3. Effects of the degree of inside lacquer coating on detinning.

2. D－N　：鹽水中加入 25 ppm 之硝酸態氮。
3. D－R 5　：鹽水中加入 5 ppm 之 rutin.
4. D－NR 5　：鹽水中加入 25 ppm 之硝酸態氮及 5 ppm 之 rutin.
5. D－R 100　：鹽水中加入 100 ppm 之 rutin.
6. D－NR 100　：鹽水中加入 25 ppm 之硝酸態氮及 100 ppm 之 rutin.

此等罐頭全部儲存在 45°C ，每隔三星期開罐一次，測定其脫錫量，所得結果如表 7 。

實驗 E：不同錫罐與脫錫之關係。

在此實驗中，將蘆筍按照標準製造法裝於各種不同錫罐，而後儲存於 45°C 。在儲存期間，零時、一星期、一個月、二個月、四個月及八個月時開罐檢驗，每次每項開三罐，檢驗其眞空度、上部空隙、罐內觀、pH 、總酸度及脫錫量等項目，同時觀察內容物之色澤與香味。以下爲本實驗之項目：

1. E－L（H）：此項使用之空罐爲高錫邊封罐（High Tin Fillet cans）之模擬罐。按高錫邊封罐[7] 係美國最近幾年製出之新罐型，其製法是將 No. 25 全塗漆罐之內部邊封處不塗漆而銲上一條純錫，其厚度爲 No. 100 錫厚度之 100 倍以上。在本實驗中所用之模擬罐，係將 1.25 磅之全塗漆罐（罐蓋爲 No. 100 之塗漆鐵皮）之罐身部份，以 8 N NaOH－acetone 溶液（其體積比爲 1 ： 1 ）浸濕 4 小時以去除 8 × 30mm 之漆，洗淨擦乾後銲上約 0.1g 之純錫。
2. E－L（P）：此項所用空罐，係用 8N NaOH－acetone（1：1）將全塗漆罐之內部罐身浸濕去除 5 × 5 cm 之漆，而後洗淨。

表 7. 在模型實驗中鹽水中硝酸鹽與 rutin 對脫錫之影響。

Table 7. Effects of nitrate and rutin in brine on detinning in a model test.

Experiment	Detinning after storage at 45°C for				
	0 week	3 weeks	6 weeks	9 weeks	12 weeks
D－B	1.19 ppm	8.3 ppm	10.2 ppm	12.5 ppm	11.3 ppm
	1.78	10.1	10.1	17.8	8.3
		7.7	9.5	9.5	7.2
D－N	1.78	9.5	7.7	10.1	13.1
	0.59	10.1	8.9	6.2	11.3
	1.78	10.1	8.3	8.6	11.9
D－R 5	0.59	9.5	7.7	9.8	6.0
	1.19	8.9	8.9	7.1	4.2
	0.95	9.5	4.8	10.1	7.8
D－NR 5	1.78	10.1	5.9	6.0	8.9
	1.19	4.8	4.8	6.1	9.5
		6.0	6.8	5.4	9.5
D－R 100	1.19	20.5	20.8	26.7	31.0
	1.19	24.3	21.3	18.4	29.7
	0.39	23.2	22.6	18.1	34.4
D－NR 100	1.78	11.6	25.8	29.1	14.9
	1.19	20.2	28.2	29.1	25.5
	1.19	16.0	23.2	35.0	21.4

3. E－L（B）：此項使用之空罐，乃將與蘆筍切口端接觸之罐底不塗漆，其餘部分完全塗漆。
4. E－LA　：此項空罐爲完全塗漆罐。
5. E－LA－T10：此項罐頭爲完全塗漆罐，外加 10ppm 之錫（用 $SnCl_2$ ）。
6. E－LA－T20：此項罐頭爲完全塗漆罐，外加 20ppm 之錫（用 $SnCl_2$ ）。
7. E－LA－T50：此項罐頭爲完全塗漆罐，外加 50ppm 之錫（用 $SnCl_2$ ）。

4. 5. 6. 及 7. 四項，爲比較蘆筍之品質與錫含量之關係用。本實驗之結果如表 8 及圖 4 。

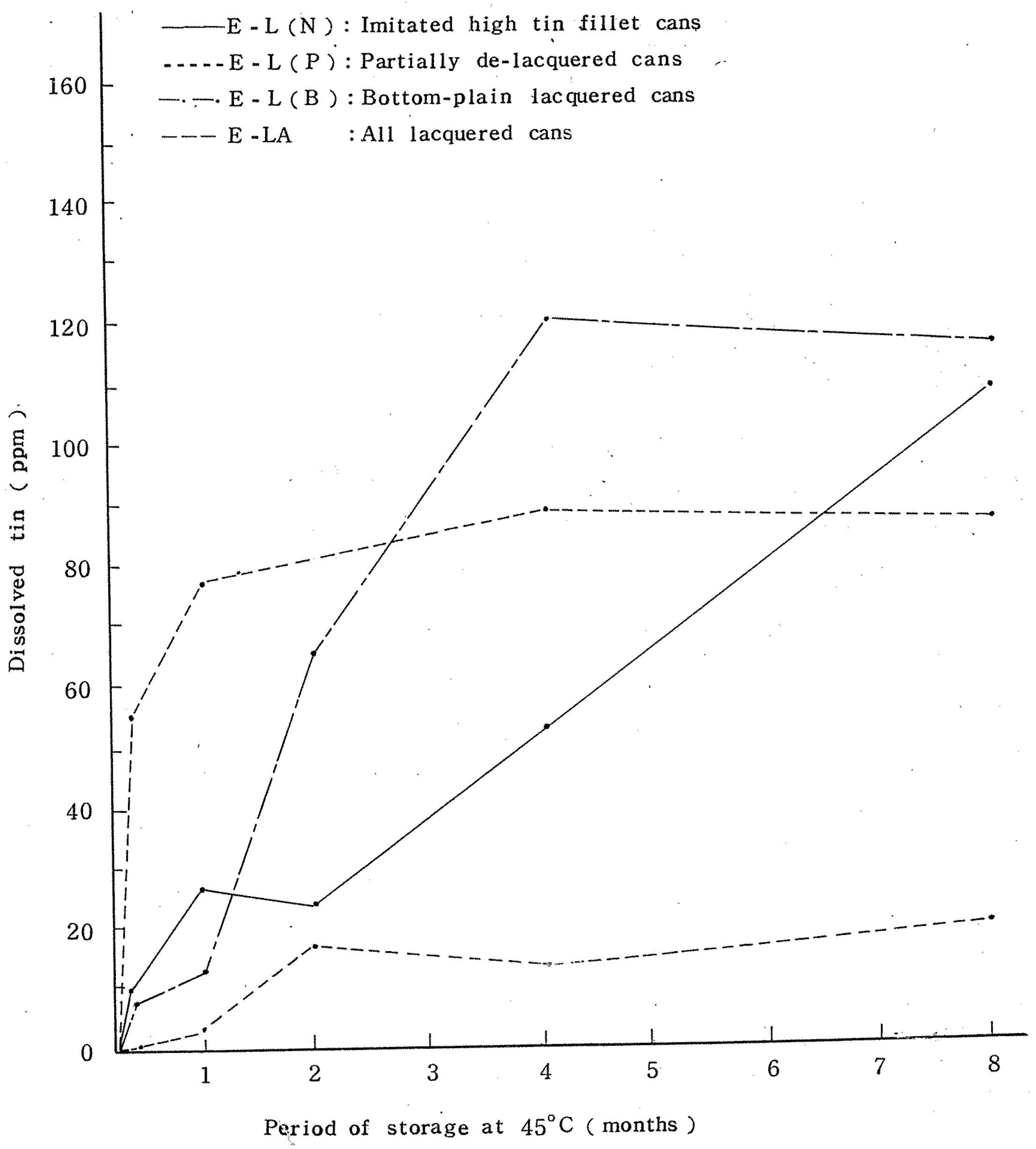

圖 4. 不同錫罐對脫錫之影響

Fig. 4. Effects of different types of cans on detinning.

圖 8　不同錫罐對脫錫之影響

Table 8. Effects of different types of cans on detinning.

Period of Storage at 45°C	Experiment	pH	Total acidity (Calcd. as mg% citric acid)	Dissolved tin (ppm)
0 week	E－L（H）	5.62	69.7	2.22
	E－L（P）	5.67	72.7	3.88
	E－L（B）	5.70	71.4	2.13
	E－LA	5.62	71.4	2.40
	E－LA－T 10	5.62	86.2	11.2
	E－LA－T 20	5.59	80.7	17.7
	E－LA－T 50	5.52	84.9	44.8
1 week	E－L（H）	5.40	81.4	11.6
	E－L（P）	5.43	77.1	53.4
	E－L（B）	5.40	73.3	8.87
	E－LA	5.35	89.6	0.80
	E－LA－T 10	5.38	98.9	12.5
	E－LA－T 20	5.32	88.1	22.5
	E－LA－T 50	5.30	90.3	48.8
1 month	E－L（H）	5.32	78.6	25.4
	E－L（P）	5.49	85.3	75.5
	E－L（B）	5.33	82.7	12.0
	E－LA	5.30	73.9	5.0
	E－LA－T 10	5.32	96.1	19.9
	E－LA－T 20	5.40	96.7	34.5
	E－LA－T 50	5.30	89.3	61.9
2 months	E－L（H）	5.17	75.0	23.1
	E－L（P）	5.31	74.0	78.9
	E－L（B）	5.19	75.4	65.4
	E－LA	5.20	70.5	18.5
	E－LA－T 10	5.20	80.8	25.7
	E－LA－T 20	4.97	96.2	44.3
	E－LA－T 50	5.19	77.9	84.8
4 months	E－L（H）	5.02	—	49.88
	E－L（P）	5.10	—	89.97
	E－L（B）	5.03	—	121.2
	E－LA	5.08	—	14.56
	E－LA－T 10	5.04	—	35.98
	E－LA－T 20	4.92	—	71.48
	E－LA－T 50	4.95	—	119.7
8 months	E－L（H）	4.82	96.2	106.2
	E－L（P）	4.92	99.7	89.20
	E－L（B）	5.05	99.3	115.4
	E－LA	4.91	94.0	21.87
	E－LA－T 10	4.94	108	43.73
	E－LA－T 20	4.92	106	96.07
	E－LA－T 50	4.83	112.8	99.93

Remarks: In experiments E－L（P）and E－L（B）, rusting at the area where the tin-plate was not lacquered, was observed after 1 to 2 months of storage.

討　論

1. 在實驗A中（表 4 ，圖 1 ），雖然填充鹽水中硝酸鹽之濃度不同，但是脫錫速率並無顯著的差異。此種關係，一方面可能由於蘆筍本身之硝酸鹽含量已超過能影響脫錫速率之最高量，另一方面是因爲硝酸鹽對脫錫之影響與 pH 值有很大關係。卽 pH 值越低，硝酸鹽對脫錫之影響越顯著，如 pH 值在 5.4 以下時，硝酸鹽對脫錫就有相當的促進作用[10]。從實驗 A，B 及 C 之開罐檢查，可看出硝酸鹽含量因時間之延長而有漸漸減少之傾向。由此點似可推測，硝酸鹽一部份被還原，而錫由金屬原子狀態被氧化成錫離子，當然在罐內可能還有其他物質會引起氧化還原反應。總而言之，似可認爲硝酸鹽對蘆筍罐之脫錫有些促進作用，但不顯著，而且要由蘆筍中去除硝酸鹽幾乎是不可能的事。雖然利用熱水殺菁可去除一部份硝酸鹽，但欲得硝酸鹽含量很低的蘆筍原料，將須依賴農業方面的育種或施肥工作，而非加工上可以解決的問題。
2. 在實驗B中（表 5 ，圖 2 ），眞空度之差異並不能看出對脫錫有顯著的影響。想像眞空度對蘆筍罐脫錫之影響並不很大，而且必須與上部空隙（ head space ）之大小一道考慮[2]。在本實驗中高眞空部份，由於眞空封蓋時眞空度過強而有一部份填充液被抽出，因致上部空隙不一致，可能因而看不出眞空度對脫錫之影響。
3. 在實驗C中（表 6 ，圖 3 ），可看出罐內塗漆度與儲存溫度之不同對脫錫有極大影響。完全不塗漆罐（ C－L－N ）脫錫速率很快，在 25°C 下 2 個月卽接近 100 ppm，5 個月後超出 100ppm，而 12 個月後接近 200 ppm。兩端罐蓋塗漆者（ C－L－E ）在 2 個月內效果極佳（不超過 20 ppm），但在 2 個月至 5 個月之間脫錫速率極快（超過 100 ppm），而以後的脫錫速率卽與不塗漆罐差不多。此種脫錫情形亦可由圖 1 及圖 2 看出。卽在 25°C 下，兩端塗漆罐只能延緩初期（兩個月以內）脫錫，而不足以抑制後期脫錫。然如儲存溫度爲 45°C，則完全不塗漆罐與兩端塗漆罐之脫錫都差不多一樣快，換言之兩端塗漆罐之脫錫延緩效果不大，在 2 個月內卽已超出 150ppm，5 個月後超出 200 ppm，而 12 個月後高達 400 ppm。此種脫錫情形亦可由圖 1 及圖 2 看出。完全塗漆罐（ C－L－A ）對脫錫之抑制效果極佳，不論溫度在 25°C 或 45°C，一年內均不超出 10 ppm。可是用全塗漆罐時，由於脫錫量太少，故其色澤及香氣不佳。因此高品質蘆筍罐，必須設法控制脫錫速率，使脫錫量足以促進色澤及香氣，而又不超出規定限度爲理想。在此情況下，我們設想，控制塗漆度也許可以控制脫錫量，使其達於吾人所需之理想量，因此進行實驗E。
4. 由圖 1 、圖 2 及圖 3 均可看出，儲存溫度對脫錫速率影響很大，卽在 25°C 下儲存一年後之脫錫量，如在 45°C 下只要 2 至 5 個月就可達到。所以儲存溫度對有效儲存期（ shelf-life ）之影響很大，儲存溫度越低，有效儲存期越長。此外，蘆筍罐頭之脫錫，在開始時均有一段遲緩期（ lag period ），過了遲緩期後脫錫速率加速，而遲緩期隨溫度之降低以及罐內塗漆度之增加而加長。
5. 在實驗 A，B 及 C 之開罐檢驗中，亞硝酸鹽不是完全沒有就是很微量，此可能係在硝酸鹽之還原反應中，亞硝酸鹽只是一個極不穩定的中間產物，很快就被還原成銨鹽的關係。卽在此還原過程中，

$$NO_3^- \xrightarrow{1} NO_2^- \xrightarrow{2} NH_4^+$$

第一步反應很難進行，但第二步反應很容易進行，故在開罐檢驗中幾乎沒有 nitrite 之存在。在實驗 A，B 及 C 中，銨態氮雖然均有增加傾向，但不顯著。

6. 在實驗 A，B，C 及 E 中，均有 pH 值漸漸降低而總酸度漸增之趨勢（ pH 值與總酸度均以液體部份爲試樣測定）。究其因，可能係溶解之錫離子與罐內液體中之有機酸形成錯化物[4]，因而破壞有機酸在罐內固體與液體間之平衡，促使有機酸從固體中繼續溶到液體中，因致 pH 值漸降而總酸度漸增。此點似可以說明在蘆筍罐頭之脫錫反應中少有氫氣膨脹（ hydrogen swelling ）之現象[3]，蓋因眞空度在儲存期間自始至終並無顯著之差異，而且如有氫氣之產生，則溶液中之氫離子應該被消耗，從而 pH 值

應上升。至於罐內液體之食鹽濃度，在實驗A，B及C中均有從最初之1.3%漸漸降至1.1%之趨勢。此現象似由於液體中之食鹽隨時間而漸漸滲透入固體之結果（食鹽濃度係就液體部分測定之值），故食鹽似與脫錫無關。

7. 在實驗D之模型裝罐試驗中（表7），硝酸鹽在 25 ppm 之濃度下對脫錫似乎無影響，同時在 100ppm rutin 之共存下也看不出硝酸鹽對脫錫之影響。此點可能與pH 值有關係。據Stroetz 之報告[10]，pH 值越低硝酸鹽對脫錫之影響越大，而當 pH 值在6左右時，硝酸鹽對脫錫之影響很小。然在本實驗中pH 值為 6.2，故可能因此看不出硝酸鹽之影響。至於 rutin 之作用，在5 ppm 濃度下看不出對脫錫之影響，而在 100ppm 濃度下脫錫量也只有稍增而已，並不致於達到損害人體健康之程度。至於 rutin 之作用是否也與pH 值有關，則無資料可以參考。總而言之，在pH6 下，硝酸鹽單獨，rutin 單獨，或硝酸鹽與 rutin 之共存，均不能引起蘆筍罐頭之高度脫錫，可見蘆筍罐頭之脫錫現象，必為一種相當複雜的綜合化學反應

8. 在實驗E中（表8，圖4），由於鍍錫鐵皮與塗漆品質均不佳（參閱表2），如與實驗C（表6，圖3）之完全塗漆罐比較，同樣在 45°C 儲存下，實驗E之脫錫量顯然大於實驗C者，即在 45°C 下儲存8個月後，實驗E之脫錫量會超過 20ppm 。又在本實驗中，同項目重複實驗所得之結果相差較大，且儲存期中前後數據之分佈也不理想，顯然是由於所用容器品質不佳所致。雖然如此，塗漆對脫錫之抑制效果仍相當顯著，可與實驗A，B及C之結果比較而得知，如在 45°C 下儲存8個月後脫錫量仍未超過 120ppm。此外，有一點須加以說明的，是在本實驗中，高錫邊封罐〔E－L(H)項〕及罐身一部份除漆罐〔E－L(P)項〕之製備，都是用8N NaOH－acetone（1：1） 溶液 將完全塗漆罐之部份塗漆浸濕去除，然後用水沖洗乾淨，擦乾。但在此處理過程中，有部份鍍錫鐵皮受到鹼液之侵蝕，因而影響脫錫速率，使容器本身之均一性受到影響，因而導致相當大的個別差。儘管如此，高錫邊封模擬罐對脫錫之抑制效果仍相當顯著，因此相信，如能獲得完好的高錫邊封罐，則對蘆筍罐頭之脫錫必能表現更理想的抑制效果。

9. 關於罐身一部份除漆罐〔參閱表8及圖4之E－L(P)項〕，初期脫錫速率很快，在 45°C 下1個月內就已超出 70ppm ，在4個月時達到90 ppm 左右，但以後至8個月之間脫錫量似乎不增加。究其因，乃是該項所用空罐除漆部份太小（約5×5 cm ），如由鐵皮鍍錫厚度（1.25 lb/b.b.）計算，該部分錫完全溶解後之含量約為 100 ppm ，故在4個月後至8個月間之脫錫量不再增加，可能因為除漆部分之錫已溶解殆盡的關係。此時，底金屬成為陽極而使鐵溶下，錫則成為陰極而不溶解[3]，所以脫錫量不再增加，同時除漆部分也有生銹現象。此點似可說明，此種容器不能解決蘆筍罐頭脫錫問題。因如欲避免不塗漆部份之生銹，必須加厚該部份之鍍錫，而此工作在工業技術上難於實行，故此種罐之可行性遠比下述之E－L(B)項為小。

至於罐底不塗漆罐〔E－L(B)項〕，脫錫速率近似上述E－L(P)項，在4個月內脫錫很快，以後則不再增加。究其因，可能與E－L(P)項相同，即不塗漆罐底之脫錫已達飽和。此事，除可由此種罐之罐底已有嚴重生銹之事實看出外，亦可由罐底所鍍之錫完全溶解後之錫濃度推知。即，因罐底為No. 100電鍍鐵皮，其面積為 36 cm²，故可計算錫完全溶解後在罐內之濃度約為 110ppm。然如使用鍍錫量較多之罐底，也許會有適度控制脫錫速率之效果。蓋因罐內鍍錫鐵皮只有小部分不塗漆而曝露時，會引起局部性的強烈侵蝕脫錫，因而導致穿孔現象[5]，因此須要加厚鍍錫量，一如高錫邊封罐。

10. 由圖4可以看出高錫邊封模擬罐之脫錫量，從2個月至8個月間近乎以固定斜率上升，但8個月以後之脫錫是否會緩慢下來，尚無實驗資料可稽。倘如8個月以後之脫錫不會減緩，則在 45°C 下安全儲存期似乎很難超過一年。但很顯然，高錫邊封模擬罐之脫錫抑制效果優於前述之罐身一部分不塗漆罐或罐底不塗漆罐，且銲上厚錫部分並無生銹現象，確實值得再做進一步的試驗。

結　論

綜合本實驗所得之結果，可得如下結論：

1. 蘆筍罐儲存期間之脫錫，受儲存溫度與時間之影響最為顯著。
2. 在蘆筍罐之儲存期間，有 pH 漸降而酸度漸增之趨勢。
3. 頂空度與外加硝酸鹽，在本實驗中對脫錫並未表現顯著影響。
4. 在模擬裝罐試驗中 rutin 與硝酸鹽均未能引起嚴重脫錫，表示蘆筍罐之脫錫必為一種相當複雜的綜合化學反應。
5. 抑制或控制蘆筍罐脫錫最有效而可行的辦法，似乎為空罐之塗漆。
6. 完全塗漆罐可以有效抑制脫錫，但蘆筍之色澤及香氣較差。
7. 部分罐身不塗漆罐及罐底不塗漆罐，雖可減緩脫錫，但由於不塗漆部份之完全脫錫而導致生銹，未盡理想。
8. 高錫邊封（H.T.F.）模擬罐減緩脫錫效果最完善，且無生銹現象，值得再做進一步的實驗。

參考文獻

(1) Bremer, J.M. and Keeney, D.R. 1965. Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite. Anal. Chim. Acta. 32, 485-495.

(2) Brick, R.M., Daly, J.J., Koehler, E.L. and Skibbe, A.G. The selection of tincoatings for steel containers.

(3) Britton, S.C. and Bright, K. 1960. Research on the resistance of tin plate to corrosion. Chemistry and Industry (London) 7, 158-163.

(4) Hortwell, R.R. 1951. Certain aspects of internal corrosion in tin plate containers. Advances in Food Research 3, 327-380.

(5) Hartwell, R.R. 1951. Corrosion factors related to the use of tin plate for food containers. Food Technol. 5, 402-408.

(6) Horio, T., Iwamoto, Y. and Shiga, I. 1967. The nitrate corrosion of canned orange juice soft drink in Japan. International Bottler & Packer Dec., 54-61.

(7) Hotchner, S.J. and Kamm, G.G. 1967. High Tin Fillet cans for improved product and container quality. Food Technol. 21, 901-906.

(8) Johnson, J.H. 1966. Internal can corrosion due to high nitrate content of canned vegetables. The Proceedings of the Florida State Horticultural Society 79, 239-242.

(9) Lambeth, V.N., Fields, M.L. and Brown, J.R. 1967. Effect of salt additives on detinning of canned spinach. Food Technol. 21(11), 102-103.

(10) Strodtz, N.H. and Henry, R.E. 1954. The relation of nitrates in foods to tin plate corrosion. Food Technol. 8, 93-95.

(11) Townsend, C.T., Somers, I.I., Lamb. F.C. and Olson, N.A. 1956. "A Laboratory Manual for The Canning Industry". 2nd ed., N.C.A.

Summary

Asparagus is known as a kind of strong detinner, and therefore there have been occasional incidents of serious detinning of canned asparagus of Taiwan export. On the other hand, an appropriate amount of dissolved tin is necessary for the development of color and flavor characteristic of canned asparagus. Therefore, how to

control the rate of detinning of canned asparagus has recently become an important problem in food industry. The purpose of the present work is to look into the factors that may affect the rate of detinning of canned asparagus.

The results of the present study revealed that the amount of dissolved tin rapidly increased with the increases in temperature and time of storage of canned asparagus, while neither the addition of nitrate nor the degree of vacuum of the canned product showed a significant effect on the detinning rate. The inside lacquer-coating of the containers showed a prominent inhibitory effect on the detinning of canned asparagus. In all-lacquered cans, dissolved tin did not exceed 10 ppm level even when stored at 45°C, but the color and flavor quality of the canned product was poor. Imitated high tin fillet cans were also effective in controlling the detinning rate; the amount of dissolved tin did not exceed 110 ppm in 8 months of storage at 45°C. Bottom-plain all-lacquered cans gave poor results; the black staining of the plain bottom might be due to too thin tinning of the base steel plate, and an increase in tinning of the plate to more than 1.5 lb/b.b. may give better results. Partially plain-body all-lacquered cans did not give satisfactory results either, probably because of the thin tinning of the body steel plate and of the possible damage of the bare portion of the plate by the alkaline solution that was used to remove the lacquer. In a model canning test, the addition of rutin or nitrate or both to the brine did not cause excessive detinning in end-lacquered cans. These results imply that the detinning of canned asparagus must be a complicated electro-chemical reaction.